

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-260341

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 6/22

H01M 10/40

(21)Application number : 11-008637

(71)Applicant : CELGARD LLC

(22)Date of filing : 18.01.1999

(72)Inventor : SPOTNITZ ROBERT M
WENSLEY GLEN C

(30)Priority

Priority number : 98 16024 Priority date : 30.01.1998 Priority country : US

(54) SEPARATOR FOR GEL ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a shut-down function required for safe handling of an electrode in the case of overcharging and to exhibit sufficient adhesion effect between gel type polymer and a porous film by including a porous film and an adhesive coating arranged on the porous film and provided with a surface density less than a specific value.

SOLUTION: A battery 10 is constituted of a positive electrode 20, a negative electrode 30, and an electrolyte/separator system 40 arranged between them. The electrolyte/separator system 40 contains a porous film 42, a gel electrolyte 44, and an adhesive coating 46 arranged between them and provided with a surface density less than 0.3 mg/cm². In this way, gel type polymer (and/or a combination of the gel type polymer and an electrolyte) tends to peel off or separate from the porous film 42. Therefore, before the gel type polymer is applied to the surface of the porous film 42, the adhesive coating 46 is applied onto the surface of the porous film 42 for assisting in binding between them.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-260341

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.*		識別記号	F I		
H 0 1 M	2/16		H 0 1 M	2/16	P
	6/22			6/22	C
	10/40			10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-8637

(22) 出願日 平成11年(1999) 1月18日

(31) 優先権主張番号 09/016024

(32) 優先日 1998年1月30日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 598064794

セルガード・リミテッド・ライアビリティ
ー・カンパニー

CEL GARD LLC

アメリカ合衆国ノース・カロライナ州

28273, チャーロット, サウス・レイク

ス・ドライブ 13800

(72) 発明者 ロバート・エム・スボトニツ

アメリカ合衆国カリフォルニア州94583,

サン・ラモン, サウス・カントリー・ブル

ック・ループ 372

(74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外3名)

最終頁に続く

(54) [発明の名称] ゲル電解質電池の分離器

(57) 【要約】

【課題】 製造工程等で陽極と陰極とに分けることが可能で、過充電等で電極の安全な取扱いをするのに必要なシャットダウン機能を備え、さらに、ゲル状ポリマーと微孔質膜との接着に十分な効果を有するゲル電解質電池の分離器を提供する。

【解決手段】 微孔質膜と、該微孔質膜の上にある接着性コーティングとを含んでなり、該接着性コーティングの表面密度が0.3mg/cm²未満であることを特徴とする電池分離器。

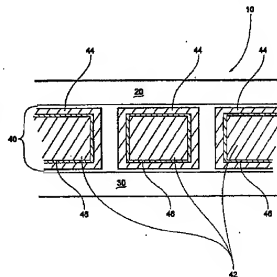


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微孔質膜と、該微孔質膜の上にある表面密度が 0.3 mg/cm^2 未満である接着性コーティングとを含んでなることを特徴とする電池分離器。

【請求項2】 上記表面密度が、 0.05 mg/cm^2 以上 0.3 mg/cm^2 未満の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電池分離器。

【請求項3】 上記表面密度が、 0.1 mg/cm^2 以上 0.25 mg/cm^2 以下の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の電池分離器。

【請求項4】 上記接着性コーティングが、ポリふた化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、及び上記いずれかのポリマー又はそのモノマーを含んだ共重合体、及びこれらの混合物からなるグループから選ばれた1種類の活性成分を含むことを特徴とする請求項1に記載の電池分離器。

【請求項5】 上記活性成分が、ふた化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体であることを特徴とする請求項4に記載の電池分離器。

【請求項6】 請求項1に記載の電池分離器を備えた電池。

【請求項7】 リチウムイオン電池である請求項6に記載の電池。

【請求項8】 微孔質膜と該微孔質膜の上にある接着性コーティングとを含んでなり、該微孔質膜の表面エネルギーが、該接着性コーティングの表面エネルギー以上であることを特徴とする電池分離器。

【請求項9】 微孔質膜と該微孔質膜の上にあるゲル状コーティングとを含んでなり、該ゲル状コーティングが吸着性又はゲル状ポリマーと可塑剤とを含んでなることを特徴とする電池分離器。

【請求項10】 上記可塑剤が、エステルであることを特徴とする請求項9に記載の電池分離器。

【請求項11】 上記エステルが、フタル酸エステルであることを特徴とする請求項10に記載の電池分離器。

【請求項12】 上記フタル酸エステルが、フタル酸ジブチルであることを特徴とする請求項11に記載の電池分離器。

【請求項13】 請求項9に記載の電池分離器を備えた電池。

【請求項14】 リチウムイオン電池である請求項13に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゲル電解質電池の分離器に関する。

【0002】

【従来の技術】 軽量再充電式電池は、電気と動力とした多くの装置、例えば、携帯電話、ポケットベル、コンピュータ、及び電力工具などに使われている。一般的な再

充電式電池はリチウムイオン電池である。商業的に今日手に入るリチウムイオン電池は、電解液を使用している。この電解液は有機系をベースにしている。次に、リチウムイオン電池は硬い「缶」に封じられており、電解液の漏れを防止している。この硬い缶の使用を止め、柔軟かつ軽重で漏れない包装、例えば、金属で表面を被覆したプラスチック製又は薄い金属膜製のバッグを使用する方向へ進むことが望まれている。

【0003】 缶の使用を止めるために提案された一つの方法として、固体の電解質を使用する方法がある（米国特許第5,296,318号、同第5,437,692号、同第5,460,904号、同第5,639,573号、同第5,681,357号、及び同第5,688,293号を参照）。固体の電解質には二つのタイプがあり、固体電解質とゲル電解質である。これら二つのタイプのうち、電導性が優れている点で、ゲル電解質が好ましい。しかし、ゲル電解質は、構造的健全性を容易に提供できないため、例えば製造工程等で陽極と陰極とに分けることができないう欠点や、例えば過充等で電極の安全な取扱いをするのに必要なシャットダウン機能を備えることができないという欠点がある。

【0004】 米国特許第5,839,573号、同第5,681,357号、及び同第5,688,293号において、吸着性又はゲル状ポリマーと組み合わせた微孔質膜（又は不活性皮膜）を、分離器システムとして使用することを提案している。この分離器システムに電解質を注入した後、ゲル状ポリマーを処理（cure）することで、微孔質膜の周りにゲル状になった電解質が形成される。それによって、ゲル電解質は微孔質膜を含有することになり、ゲル電解質の構造的健全性が向上する。

【0005】 前述の電池の製造において、吸着性又はゲル状の皮膜が不活性皮膜から剥離又は分離を起こすことは有害である。したがって、ゲル状ポリマーに対する微孔質膜の接着力を改善することにより、製造工程における上記2つの構成要素が剥離又は分離することを減少させた新しい分離器が必要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に対して、製造工程等で陽極と陰極とに分けることが可能で、過充等で電極の安全な取扱いをするのに必要なシャットダウン機能を備え、さらに、ゲル状ポリマーと微孔質膜との接着に十分な効果をもつゲル電解質電池の分離器を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明に係る電池分離器（battery separator）は、微孔質膜（microporous membrane）と、該微孔質膜上にあり表面密度（surface density）が 0.3 mg/cm^2 未満である接着性コーティング（adherent coating）とを含んでなることを特徴とする。また、本発明で

は、上記表面密度が $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満の範囲であることもできる。さらにまた、本発明では、上記表面密度が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下の範囲であることもできる。また、本発明では、上記接着性コーティングが、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、及び上記いずれかのポリマー又はそのモノマーを含んだ共重合体、及びこれらの混合物からなるグループから選ばれた1種類の活性成分(active ingredient)を含むことができる。さらに、本発明では、上記活

性成分が、ふっ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体であっても良い。この共重合体の構造は、一般的なランダム共重合体、一つの単量体が固まってある大きさのブロックを作っているブロック共重合体、及びホモポリマーのうち一つの単量体が枝状に重合したグラフト共重合体などを含むものである。また、本発明は、上述した電池分離器を備えた電池であっても良い。さらにまた、本発明では、上記電池がリチウムイオン電池であることもできる。

【0008】本発明の別の側面として、本発明に係る電池分離器は、微孔質膜と該微孔質膜の上にある接着性コーティングを含んでなり、該微孔質膜の表面エネルギーが該接着性コーティングの表面エネルギー以上であることを特徴とする。

【0009】本発明のさらなる別の側面として、本発明に係る電池分離器は、微孔質膜と該微孔質膜の上にあるゲル状コーティングを含んでなり、該ゲル状コーティングが吸着性又はゲル状ポリマー(absorbing or gel-forming polymer)と可塑剤を含んでなることを特徴とする。また、本発明では、上記可塑剤として、エステルを用いることができる。さらに、本発明では、上記エステルとして、フタル酸ジブチル(DBP)を用いることができる。また、本発明は、さらなる別の側面の電池分離器を備えた電池であっても良い。さらに、本発明は、上記電池がリチウムイオン電池であっても良い。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、添付図面を参照しながら、本発明の実施の形態を説明する。図中、同じ数字のものは、同じ構成要素であることを示す。図1に電池10を示す。電池10は陽極20と、陰極30と、その間にある電解質/分離器システム40とを含んでなる。電解質/分離器システム40は、微孔質膜(マイクロポラス膜)42と、ゲル電解質44と、その間にある接着性コーティング46とを含んでなる。

【0011】一般に、陽極と陰極を有する電池10はよく知られており、引用することで本明細書の記載の一部とするD. Linden (Ed.), "Handbook of Batteries, 2d", McGraw-Hill Inc., New York, (1995)、米国特許第

5,296,318号、同第5,437,692号、同第5,460,904号、同第5,639,573号、同第5,681,357号、同第5,688,293号、および特願昭59-106558号(1984年5月28日出願)、特願昭61-265840号(1986年11月8日出願)で言及されている。電池は、リチウムイオン電池が好適であり、ゲル電解質を備えたリチウムイオン電池がさらに好適である。

【0012】電解質/分離器システム40に言及すると、その利点は、微孔質膜42と電解質ゲル44の間にある接着性コーティング46を含有することである。ゲル状ポリマー(及び/又はゲル状ポリマーと電解質との組合せ)は、微孔質膜42から剥離する又は分離する傾向がある。したがって、微孔質膜42の表面に、ゲル状ポリマー(及び/又はポリマーと電解質との組合せ)を適用する前に、これらの間の結合を助けるため、微孔質膜42の表面に、接着性コーティング46が塗布される。

【0013】微孔質膜42はどんな微孔質膜であっても良い。膜42はポリオレフィンから作られても良い。模範的なポリオレフィンは、以下の例に限定されないが、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリメチルペンテン(PMP)を含む。膜42は、ドラストレッチ方法(dry stretch process)、セルガード方法(CELGARD process)としても知られている、又は溶媒方法(ゲル押し出し(gel extrusion)又は二相分離方法としても知られている)のどちらかによって作られても良い。膜42は以下の特徴:

- ①300sec/100cc以下の気体透過性(好ましくは200sec/100cc以下、さらに好ましくは150sec/100cc以下)と、
- ②5~500 μm の範囲の厚さ(好ましくは10~100 μm 、さらに好ましくは10~50 μm)と、
- ③0.01~10 μm の範囲の孔径(好ましくは0.05~5 μm 、さらに好ましくは0.05~0.5 μm)と、
- ④35~85%の範囲の多孔性(porosity)(好ましくは40~80%)とを有しても良い。

膜42は好ましくはシャットダウン分離器であり、例えば、ここに引用することで本明細書の記載の一部とする米国特許第4,650,730号、同第4,731,304号、同第5,281,491号、同第5,240,855号、同第5,565,281号、同第5,667,911号、米国出願第08-839,664号(1997年4月15日出願)、日本特許第2642206号、特願平6-98395号(1994年5月12日出願)、同平7-56320号(1995年3月15日出願)、英国特許出願第9604055.5号(1996年2月27日出願)を参照されたい。膜42は商業的に、セルガードLLC、Charlotte(NC、米国)、旭化

成工業(東京、日本)、東燃(東京、日本)、宇部興産(東京、日本)、及び日東電工(大阪、日本)から入手できる。

【0014】ゲル電解質44は、ゲル状ポリマーと電解質との混合物である。電池製造工程では、電解質を含まないゲル状ポリマーが、微孔質膜42に塗布されても良く、また、ゲル状ポリマーと電解質との混合物が、膜42に塗布されても良い。ゲル状ポリマーの例として、以下の例に限定されないが、ポリふっ化ビニリデン(PVDF)、ポリウレタン、ポリエチレンオキサライド、ポリ

アクリロニトリル(PAN)、ポリアクリル酸メチル(PMA)、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、及び上記いずれかのポリマー又はそのモノマーを含んだ共重合体、及びこれらの組み合わせが含まれる。電解質は、電池に使用するのに適さないものの電解質であっても良い。

【0015】接着性コーティング46は、まず、膜42の表面、好ましくは膜42の外側表面及び孔の内側表面に塗布され、次に、膜42とゲル電解質44(又はゲル状ポリマー)との間に挟まれる。接着性コーティング46は、(例えば、孔を封鎖することによって)イオン電導度を悪化させることなく、そして、実質的に膜の厚さを増加又は膜の柔軟性を低下させることなく、膜42とゲル電解質44(又はゲル状ポリマー)との距離を減少させる。本発明のこの点において、コーティング46はゲル状ポリマー皮膜(又はゲル電解質)に加えて使用されるものであって、それらの代用ではない。

【0016】コーティング46は、活性成分と溶媒との希釈溶液の形態で膜42に塗布される。適した接着能力を得るために、コーティング46は、 0.3 mg/cm^2 未満の範囲(好ましくは、 0.05 mg/cm^2 以上 0.3 mg/cm^2 未満の範囲、さらに好ましくは、 0.1 mg/cm^2 以上 0.25 mg/cm^2 以下の範囲)の表面密度を有するべきである。また一方で、コーティングの表面エネルギー(γ)が膜の表面エネルギー(γ_s)以下になるように、活性成分が選ばれる。例えば、典型的な膜材料として、ポリエチレン(γ_s : 約35~36)及びポリプロピレン(γ_s : 約29~30)が用いられる。例えば、A.F.M. Barton, "Handbook of Solubility Parameters, 2d.", C.R.C. Press, (1991), 第586頁を参照されたい。概観的な活性成分

は、以下の例に限定されないが、ポリふっ化ビニリデン(PVDF)、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、及び上記いずれかを含んだ共重合体(例えば、PVDFを含んだ共重合体、より明確にはPVDF:HFP(HFPはヘキサフルオロプロピレン又はヘキサフルオロプロペン)共重合体)、及びこれらの混合物を含む。

γ_{PVDF} は約32であり、 γ_{HFP} は25以下である。溶媒は、活性成分を溶解できるものから選ばれる。概観

的な溶媒は、以下の例に限定されないが、有機溶媒、例えば、テトラヒドロフランと、メチルエチルケトン(MEK)と、アセトンとを含む、希釈溶液は、活性成分を10重量%未満含有するもの良い。図2~4は、溶液(テトラヒドロフラン)中のPVDF:HFP共重合体の重量%に対して、表面密度(mg/cm^2)、マクマリン数(Mackulilin Number, 米国特許第4,464,238号を参照)、及び接着度(adhesion)(ポンド/インチ)を示したものである。記号「XDBP」は、活性成分に対する可塑剤(DBP)の当量を表す。

【0017】接着性コーティングを有する分離器を備えた電池の製造方法は、以下の工程

①活性成分と溶媒との混合物で微孔質膜を被覆し、その後、分離器を乾燥すること、

②ゲル状ポリマーで分離器を被覆すること、

③アノードと被覆された分離器とカソードとをラミネートし、電解質を含まない電池を形成すること、

④上記電池を「バッグ」(例えば、箔の代用となる漏れない柔軟な包装)の中に設置すること、

⑤上記バッグへ電解質を加えること、

⑥電池を処理し、ゲル電解質を形成させ、それによって活性電池が形成されること、

⑦含有できることができる。

【0018】別の実施の形態として、ここに引用することと本明細書の記載の一部とする米国特許第5,639,573号、同第5,681,357号、及び同第5,688,293号で議論されている吸着性又はゲル状皮膜は、可塑剤を含有することによって改善される。可塑剤の第一の機能は、厚く被覆(すなわち 0.3 mg/cm^2 以上)された吸着性又はゲル状皮膜において、抽出フィルター(extractable filter)として働くものである。上記の厚く被覆された皮膜は、微孔質膜の孔を隠す又は孔の径を小さくする傾向があり、電導性を低下させてしまうため、上記皮膜において可塑剤が必要とされる。概観的な可塑剤としては、以下の例に限定されないが、エステル、例えば、フタル酸ジブチル(DBP)のようなフタル酸系エステルが用いられる。

【0019】ゲル状ポリマーと可塑剤とのコーティングを有する分離器を備えた電池の製造方法は、以下の工程

①ポリマーと可塑剤との溶媒とされた混合物(solvated mixture)で微孔質膜を被覆すること、

②その後、分離器を乾燥すること、

③アノードと分離器とカソードとをラミネート(例えば加熱加圧)し、電解質を含まない電池を形成すること、

④可塑剤を(例えばメタノール等の適切な溶媒で抽出することにより)除去すること、

⑤「バッグ」の中に電池を設置すること、

⑥バッグへ電解質を加え、それにより活性電池が形成されること

を含んでなることができる。

【0020】本発明は、本発明の思想又は基本的な特性から外れない限り、他の形態によって実施されても良い。したがって上述してきた発明の詳細な説明は、本発明を限定するものではなく、本発明の範囲は、添付された特許請求の範囲の通りである。

【0021】

【発明の効果】上記したところから明かなように、本発明によれば、製造工程等で陽極と陰極とに分けることが可能で、過充電等で電極の安全な取扱いをするのに必要

なシャットダウン機能を備え、さらに、ゲル状ポリマーと微孔質膜との接着に十分な効果を有するゲル電解質電池の分離器が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電池の構造を説明する断面図である*

【図1】

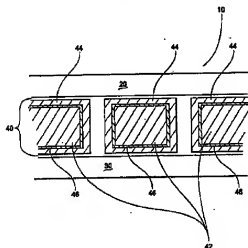


Fig. 1

＊る。

【図2】本発明に係るコーティングの特徴を表すグラフである。

【図3】本発明に係るコーティングの特徴を表すグラフである。

【図4】本発明に係るコーティングの特徴を表すグラフである。

【符号の説明】

- 10 電池
- 20 陽極（正極）
- 30 陰極（負極）
- 40 電解質／分離器システム
- 42 微孔質膜
- 44 ゲル電解質
- 46 接着性コーティング

【図2】

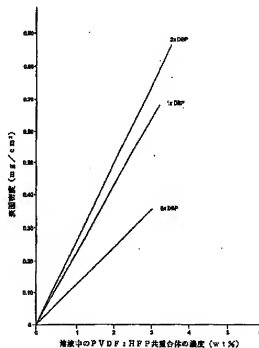


Fig. 2

【図3】

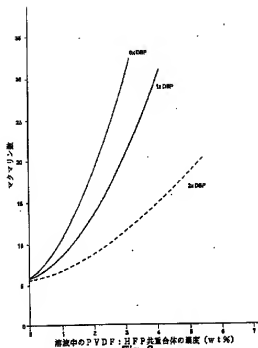


Fig. 3

【図4】

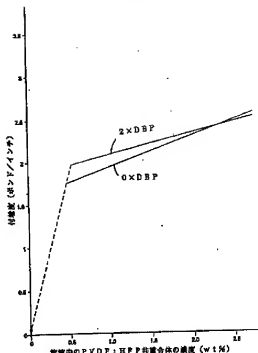


Fig. 4

フロントページの続き

(71)出願人 598064794

13800 South Lakes Drive, Charlotte, North Carolina 28273, United States of America

(72)発明者 シー・グレン・ウエンズリー
アメリカ合衆国サウスカロライナ州29732,
ロック・ヒル, ブランダー・ペン
1573